



Title	カラムクロマトグラフィに関する理論と考察
Author(s)	永井, 利一
Citation	大阪大学, 1961, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/28437
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed 大阪大学の博士論文について

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名・(本籍)	永井 利一
学位の種類	工学博士
学位記番号	第 228 号
学位授与の日付	昭和 36 年 9 月 30 日
学位授与の要件	工学研究科応用化学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当
学位論文題目	カラムクロマトグラフィに関する理論と実際
(主査)	(副査)
論文審査委員	教授 船久保英一 教授 八浜 義和 教授 堤 繁 教授 小森 三郎 教授 松田 住雄 教授 桜井 洋

論文内容の要旨

第1編では、クロマトグラフ吸着帯の移動特性について理論的考察を行い、

(i) 吸着性能の相対的な比較や操作条件の選定に使われている吸着帯の移動率 R は、系の吸着等温式が直線型であるか、または、測定条件が或る特別な場合にのみ吸着系特有の一定値となるものであって、一般には、カラムの位置により異なることを示すと共に、その R 値を支配する因子の相互関係を明確にした。その結果、吸着系特有のクロマトグラフ特性値として「成長率」及び「固有展開比」を提案した。

(ii) 吸着帯の挙動乃至濃度分布を静的吸着等温式から計算で求める関係式を樹立した。その場合、吸着帯前端の平衡濃度がカラムの最下端で初濃度を保持する時の溶液注入量即ち「固有成長量」という概念を導入することが便宜であることを論じた。

第2編においては、

(i) 約30種の縮合多環系炭化水素及びその誘導体について、主にヘキサンーアルミナ系で、第1編記載の特性値を求め、これら化合物の分別性を数値的に表現した。

(ii) 化学構造と吸着性に関する従来の通念にあてはまらない例外を見出し、単なる化学構造式のみからは吸着性を説明し得ないことを論じ、新しく、紫外吸収スペクトルから分子構造的に考察を加え、上記の吸着系列における吸着性が、分子の平面性に寄与する電子の自由性とよく関係づけ得ることを見出した。

第3編においては、実際上遭遇する問題でありながら、従来殆ど検討されていなかった問題に吸着帯の移動特性値を適用することにより、以下に示すような結論を得た。

(i) クロマトグラフ特性値に及ぼす共存溶質の影響を第2編記載の溶質系についてしらべた結果、溶質共存による影響は、共存モル比には直接関係なく、共存溶質の絶対量及びその吸着等温式の型が大きな因子であることを認め、溶質間相互の作用よりも、共存溶質の吸着性が関係することを定量的解析は困難であったが、少くとも定性的に認めることが出来た。

(ii) 分別に要する吸着剤量と試料処理量との比については、通常は経験的に、試料注入終了時に示す吸着帯長が、カラム全長の $\frac{1}{10}$ ～ $\frac{1}{5}$ 位がよいとされているが、吸着剤量と試料処理量との比と成分の成長率との関係式を求めた結果、成分の組合せ如何によっては、必ずしもその必要はなく、時には、試料注入中に、既に弱吸着性成分をカラムから透過させる方がむしろ効果的であることを論じた。一方、ピクラートのアルミナクロマトグラフィは、ピクリン酸と分子化合物形成成分の二成分混合系のクロマトグラフィとして取扱い得ることを見出し、本関係式が適用出来ることを実験的に認めた。

(iii) 混合吸着剤及び混合溶媒系のクロマトグラフ特性値の計算式を各成分吸着剤または成分溶媒が独立して吸着に関与するとして誘導した。この計算値と実測値とを比較することにより、混合による特殊な現象を簡単にみわけられることを示した。また、混合溶媒系では、純粋な一溶質吸着帯が二種の異った吸着帯に分割する所謂「Double Zoning 現象」を見出した。

(iv) 従来、その原因が明かでなかった Double Zoning 現象を吸着帯の移動理論から詳細に検討し、混合溶媒系の溶質の Double Zoning 現象は、成分溶媒が吸着する結果、カラムの吸着性が不連続的になるためであるという結論を得た。

論文の審査結果の要旨

この論文は緒論、本文3編および結論から成っている。

緒論は、この研究の意義と重要性について記したものである。

カラムクロマトグラフィは比較的古くから利用されてきた応用範囲の最も広い分離法であるにも拘らず、これに関する基礎理論に乏しく、依然として経験と勘とによって操作されている現状である。著者は、吸着系が、どのようにあっても、常に、普遍的で基本的なクロマトグラフ特性値を新しく設定し、カラムクロマトグラフィの実際を支配する多くの基本的因子を理論的に解明することによって上述の欠陥を除去するために、この研究を行った。

第1編はクロマトグラフ特性値に関する理論的考察についての記述である。

著者は、まず、カラムクロマトグラフ操作を「成長」「保持展開」および「自由展開」の3種の段階に分類し、それぞれの過程における吸着帯の平衡濃度分布と吸着帯の移動率との関係を吟味して、吸着帯の成長率は常にその前端移動率に等しく、試料溶液量および展開溶媒量には全く関係なく、ただ、初濃度と吸着等温式だけに支配されることを明らかにした。さらに、展開操作が長引けば、吸着帯の平衡液濃度が減少するために、吸着帯の前端移動率も、また、減少することから、この移動率の変化点を「保持展開限界点」と命名し、吸着帯がこの点に達するまでの展開に要した溶媒量と成長量との和が成長量に対して有する倍率に新しく「固有展開比」の名称を与え、成長率と固有展開比こそは総ての吸着系の吸着性を考察するための基礎となるクロマトグラフ特性値であることを理論的ならびに実験的に証明した。同時に、このようにして、吸着帯前端の移動率はカラム内の吸着帯の位置には無関係な一定数値を持つとした Le Rosen の誤謬をも指摘した。

さらに、著者は、吸着等温式が一定な吸着系のクロマトグラフィにおいて、保持展開限界点が、ちよう

どカラムの最下端に一致する時の成長液量に対し、特に「固有成長量」の名称を与え「自由成長量」と区別すると同時に、実験者が任意に採用する試料溶液量が固有成長量よりも小さい場合と、逆に、大きい場合とにつき、カラム内および透過液の平衡濃度分布と固有成長量との関係を明確にして、後者が、カラムクロマトグラフィにおいては、どのように重大な意義を持つものであるかを理論的ならびに実験的に解明した。

また、吸着等温式が Freundlich 型に属する吸着系においては、吸着帯の後端は理論的には、カラム頂附近にまで完全に拡散しているにも拘らず、現実には、ある有限の数値として後端の位置が実測される。著者は、この実測し得る吸着帯後端の境界線は人間の規覚上の限界点を示すものであって、実際には、微量ながら、カラム頂附近にまで溶質が分布していることを実験的に確認して、初めてこの矛盾を解明すると共に、吸着帯の後端は前端と同様の思想をもって統一せられるべきものであることを示した。

第2編は縮合多環系炭化水素およびその誘導体のクロマトグラフ特性とその化学構造についての研究結果を記したものである。

著者は第1編に記した理論的研究によって導入したクロマトグラフ特性値を縮合多環系炭化水素およびその誘導体約30種につき、主としてヘキサンーアルミナ系で実測整備することによって、従来、定性的に一部認められていたこれらの化合物の分別性を数値的に表現するとともに、吸着性と化学構造との関係について考察を加えた。化学構造と吸着性の問題については、従来、多くの実験結果から分子の大きなものほど、共役二重結合数の多いものほど、また、極性基の数の多いものほど、よく吸着するという結論がされていた。著者の研究においても、この古典的通念が、ほぼ、満足されるが、同時に、例外も認められた。これに対し、紫外線吸収スペクトルにおいて吸収波長の移動と吸着量の比較より、吸着性は分子の平面性に寄与する電子の自由性と密接な関係を持つという新しい思想を以って解決を与えた。

第3編はクロマトグラフ特性値の実際的適用に関する研究結果の記述である。

カラムクロマトグラフィによって混合物の分離を行うに当り、我々は常に、共存成分が相互にどのような影響を与えるものか、一定の試料溶液処理に対し、吸着剤量をどのようにすべきか、2種類の吸着剤または溶媒を同時に使用した時に、どのような影響が現われ、分別状態がどのように変化するか等の諸問題に直面せねばならない。現在、このような問題の解決に寄与する基礎理論に乏しく、依然として経験と勘とに依存している状況である。

著者は、第1編記述の理論によって、これらの諸問題に明快な理論的および実験的解決を与えた。すなわち、共存溶質の影響は共存モル比には直接関係なく、共存溶質の絶対量とその吸着等温式の型に強く支配される。また、この共存成分の分別に要する吸着剤量は試料溶液の処理量との関係式として誘導し、同時に、溶質が吸着剤によって変質を受けるような場合にも、二成分混合系のクロマトグラフィとして取り扱い得ることを明らかにした。

また、混合吸着剤および混合溶媒を使用した時のクロマトグラフ特性値の計算式を、それぞれの成分吸着剤、または、成分溶媒が、独立して吸着に関与するものと仮定して誘導し、実験値と比較して、前者はよく一致するが、後者の場合には、全然一致せず、成分溶媒の種類によって変動することを認めた。特に極性溶媒と非極性溶媒とを混合して使用するときに出現する Double Zoning 現象は成分溶媒の一方が吸

着してカラムの吸着性を不連続的にすることに原因していく、この現象の発生および消失時期を、混合溶媒の組成、成長液量、予備湿润液量および展開液量などから理論的に予知しうるような関係式を誘導して、その妥当性を実験的に証明した。

結論は上記の研究結果を一括して記したものである。

これを要するに、著者は、まず、カラムクロマトグラフィを「成長」「保持展開」および「自由展開」の3段階に分類し、吸着帯の平衡液濃度分布とその移動率との関係を整理統一し、さらに、新しく、「固有展開比」「固有成長量」および「自由成長量」の概念を導入し、従来、殆んど経験と勘とに依存していたカラムクロマトグラフィを理論的に整備して理論と実際との韁帶を強化すると同時に、共存溶質、混合吸着剤および混合溶媒などが溶質の分別にどのような影響を与えるかを明らかにし、さらに、純粋な单一溶質が、カラムクロマトグラフ的には、あたかも2種の異った溶質の混合物であるかのような特異な吸着現象が現われる原因を究明して、発生および消失時期を理論的に予知し得る関係式を提出したことは、カラムクロマトグラフィに関する理論を大きく展開して、難解な諸問題を理論的ならびに実験的に解決したことと相俟って、学術的にも工業的にも貢献するところ多大なものがある。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。